

На правах рукописи



Хусаинова Гузель Рафкатовна

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА-1,3 И СТИРОЛА В
ПРИСУТСТВИИ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ Н-
БУТИЛЛИТИЯ И АМИНОСОДЕРЖАЩИХ АЛКОГОЛЯТОВ
ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижнекамск – 2019

Работа выполнена в Научно-технологическом центре ПАО «Нижнекамскнефтехим».

Научный руководитель: кандидат химических наук **Вагизов Айдар Мизхатович**

Официальные оппоненты: **Захаров Вадим Петрович**, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет», проректор по научной и инновационной работе

Семенычева Людмила Леонидовна, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», заведующая лабораторией нефтехимии научно-исследовательского института химии

Ведущая организация: Воронежский филиал федерального государственного унитарного предприятия «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева»

Защита диссертации состоится «18» декабря 2019 года в 9:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, А-330 зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <http://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=293101>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ауд. А-330, ученый совет. В отзыве указываются фамилия, имя, отчество, ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии), представившего отзыв (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

Автореферат разослан «___» октября 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук

Черезова Елена Николаевна

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Производство высококачественных шин невозможно без применения растворных бутадиен-стирольных каучуков (р-БСК) с повышенным содержанием 1,2-звеньев, обеспечивающих улучшенный комплекс таких ценных эксплуатационных характеристик шин, как сцепление с дорожным покрытием, сопротивление качению и износостойкость. Для получения р-БСК с повышенной массовой долей 1,2-звеньев, как правило, используют иницирующие системы на основе н-бутиллития и электронодонорных соединений (модификаторов). Наряду с этим, наблюдается повышенный интерес в отношении сополимеров, содержащих функциональные группы. Это объясняется тем, что совместимость наполнителей с р-БСК улучшается при введении соответствующих функциональных групп в полимерную цепь, что приводит к значительному улучшению свойств вулканизатов на основе р-БСК. Для улучшения свойств р-БСК применяются разнообразные функционализирующие агенты, обеспечивающие введение в макромолекулы полярных групп: гидроксильных, карбоксильных, алкоксисилановых, аминных и др.

В настоящее время спрос на р-БСК опережает предложение, что приводит к необходимости расширения производства сополимера. Поэтому разработка технологии и повышение объемов выпуска растворных бутадиен-стирольных каучуков является актуальной задачей. Одним из путей увеличения объема производства и придания требуемых свойств р-БСК можно рассматривать поиск эффективной иницирующей системы, позволяющей обеспечить высокую скорость процесса сополимеризации и формирование статистического сополимера с повышенным содержанием 1,2-звеньев и функциональных групп.

По этой причине работа, направленная на изучение процесса сополимеризации бутадиена со стиролом под действием модифицированных «литиевых» систем для получения сополимера с повышенным содержанием 1,2-звеньев является актуальной.

Степень разработанности темы.

Обширный экспериментальный материал, по изучению анионной полимеризации обобщен в работах М. Шварца, Ю.Б. Монакова и Г.А. Толстикова, А.А. Берлина, С.А. Вольфсона, Н.С. Ениколопьяна, А.А. Короткова и А.Ф. Подольского, Д.У. Солтмена, И.В. Гармонова. Большой объем информации в области анионной полимеризации приводится в изданиях авторов Х. Хсая, Р. Кирка, Н. Хаджикристидиса, С. Накахама и А. Хирао.

К наиболее значительным трудам, посвященным изучению кинетики и механизма анионной полимеризации, следует отнести работы отечественных ученых А.А. Короткова, С.С. Медведева, А.Р. Гантмахера, Б.А. Долгопоска, Ю.Б. Монакова, А.Ф. Подольского, Б.Л. Ерусалимского, Л.В. Ковтуненко, И.Ю. Кирчевской, А.Р. Самоцветова, В.П. Шаталова, В.Г. Шалагановой, Н.И. Пакуро, Л.В. Виноградовой, Н.И. Николаева, В.Н. Згонника, К.К. Калниньша, А.А. Ареста-Якубовича, Г.И. Литвиненко, А.В. Якиманского, В.С. Глуховского, И.Г. Ахметова. Среди зарубежных авторов нужно отметить И. Кунца, М. Мортонна, Р. Кирка, А.Ф. Халаса, Х. Хсая, С. Байватера, К.Ф. О'Дрисколла, Д.Дж. Ворсфольда, Д.Дж. Келли, Д. Хестерверфа, Н. Хаджикристидиса, Р. Козака.

Данные по структуре, свойствам и применению в шинах растворных бутадиеновых и р-БСК приведены в книге Ф.Е. Купермана¹.

В то же время требуется усиление прикладных разработок в целях создания

¹Куперман, Ф.Е. Новые каучуки для шин. Растворные каучуки с повышенным содержанием винильных звеньев, альтернативные эмульсионному ДССК. Транс-полимеры и сополимеры изопрена и бутадиена / Ф.Е. Куперман. – М.: НИИШП, 2011. – 367 с.

энергосберегающих технологий и повышения качества эластомеров, особенно для шинной промышленности.

Цель работы – получение р-БСК с необходимыми характеристиками путем сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола в присутствии модифицированной иницирующей системы на основе *n*-бутиллития и аминоксодержащих алколюатов щелочных и щелочноземельных металлов в среде углеводородного растворителя.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить **следующие задачи**:

1. Исследовать кинетические параметры процесса сополимеризации, молекулярные характеристики и микроструктуру р-БСК, синтезируемого в присутствии иницирующей системы на основе *n*-бутиллития и аминоксодержащих алколюатов щелочных и щелочноземельных металлов;
2. Выявить оптимальные условия, обеспечивающие получение сополимера с необходимыми характеристиками;
3. Провести опытно-промышленные испытания технологии получения функционализированного растворного бутадиен-стирольного каучука;
4. Изучить и проанализировать физико-механические свойства вулканизатов на основе образцов р-БСК, синтезированных с использованием исследуемой иницирующей системы, в сравнении с востребованным импортным аналогом.

Научная новизна диссертационной работы. Определены кинетические параметры процесса сополимеризации, молекулярные характеристики и микроструктура синтезированного сополимера бутадиена-1,3 (БД-1,3) со стиролом (Ст) в присутствии иницирующей системы на основе *n*-бутиллития (*n*-BuLi) и аминоксодержащих алколюатов щелочных и щелочноземельных металлов (АМД).

Установлено, что при введении в реакционную среду АМД растет скорость сополимеризации, сближаются константы сополимеризации БД-1,3 и Ст и повышается содержание 1,2-звеньев в бутадиеновой части сополимера. При этом взаимодействие *n*-BuLi с АМД сопровождается образованием амида лития, что, в силу структурных особенностей модификатора, способствует формированию макромолекул с функциональными группами в начале и внутри полимерной цепи.

Показано, что введение в реакционную среду 2,2'-бис(дитетрагидрофурфурилпропан)а (ДТГФП) значительно повышает полимеризационную активность иницирующей системы *n*-BuLi – АМД, что объясняется высокой активирующей способностью ДТГФП и, соответственно, поляризацией контактной ионной пары Li–N. Это, в свою очередь, повышает долю актов иницирования процесса сополимеризации с участием амида лития.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Разработан процесс получения р-БСК в присутствии иницирующей системы на основе *n*-BuLi и АМД, обеспечивающей рост скорости сополимеризации, сближение констант сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола и повышение содержания 1,2-звеньев в бутадиеновой части сополимера.

В ПАО «НКНХ» внедрена разработанная технология получения функционализированного р-БСК марки ДССК-2560ФМ. Показано, что новая марка р-БСК по комплексу свойств не уступает лучшим зарубежным аналогам. Результаты испытаний шин на основе ДССК-2560ФМ на полигонах «IDIADA» (Испания) и «DEKRA» (Франция) подтвердили его высокое качество по степени силанизации, прогнозируемому уровню технологических свойств при шприцевании, снижению значений показателя «теплообразование по Гудрич», сцеплению с мокрым дорожным покрытием, по

износостойкости протектора превосходят серийные на 7,6 %.

Методология и методы исследования. На начальном этапе работ изучение процесса сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола осуществляли на лабораторной установке периодического действия в реакторе автоклавного типа. Далее отработку технологических приёмов получения функционализированного р-БСК проводили на пилотной установке ПАО «НКНХ», моделирующей стадии промышленного производства СК в непрерывном режиме. После чего осуществлен промышленный выпуск функционализированного р-БСК марки ДССК-2560ФМ. Для анализа использованы методы: ГПХ, ИК-спектроскопия, стандартизованные физико-механические испытания.

Положения, выносимые на защиту:

- Кинетические параметры процесса сополимеризации в присутствии иницирующей системы на основе н-бутиллития и аминоксодержащих алколюлятов щелочных и щелочноземельных металлов.
- Оптимальные условия, обеспечивающие получение сополимера с необходимыми характеристиками.
- Механизмы формирования иницирующей системы и сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола.
- Результаты расширенных физико-механических испытаний р-БСК.

Достоверность результатов подтверждается воспроизводимостью и взаимной дополняемостью статистически обработанных результатов, полученных с использованием современных методов и средств исследований, достаточным количеством экспериментальных данных, согласованностью полученных результатов с результатами опубликованных работ других исследователей.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на IV конф. молодых специалистов «Инновация и молодежь – два вектора развития отечественной нефтехимии – 2014» (Нижекамск. 2014), XX юбилейной научно-практич. конф. «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии - 2015г.» (Москва. 2015), IX Междунар. научно-практич. конф. «Современное состояние и перспективы инновационного развития нефтехимии» (Нижекамск. 2016), VI Всеросс. конф. «Каучук и резина-2016: традиции и новации» (Москва. 2016).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы шесть статей в изданиях, рекомендованных ВАК, тезисы четырех докладов, получен один патент РФ.

Соответствие специальности. Выводы, основные положения, выносимые на защиту, и материал диссертации соответствуют пунктам 1 и 9 паспорта специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Личный вклад автора состоит в проведении большинства экспериментов по синтезу р-БСК, изучении их макро- и микроструктуры, обработке, интерпретации и оформлении полученных результатов. Соавторы принимали участие в проведении экспериментов, обсуждении полученных результатов и внедрении практических рекомендаций в промышленное производство.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность сотрудникам НТЦ ПАО «НКНХ» за участие в обсуждении результатов и полезные советы, профессору, д.х.н. Нифантьеву И.Э. за поддержку при выполнении работы и коллективу ПАО «НКНХ» за помощь, оказанную при выполнении экспериментов.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав (обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов, списка сокращений, списка

цитируемой литературы (186 наименований). Работа изложена на 175 стр., включая 23 табл., 29 рис.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получение р-БСК осуществляли путем сополимеризации бутадиена-1,3 (ТУ 20.14.11-200-05766801-2017) и стирола (ГОСТ10003-90) в среде гексанового растворителя (ТУ 0251-120-05766801-2003) в присутствии иницирующей системы на основе *n*-бутиллития, модификатора и хелатообразующей добавки. Исследования проводили на лабораторной установке периодического действия в реакторе автоклавного типа, снабженном перемешивающим устройством (200 об/мин), рубашкой для поддержания постоянной температуры и устройствами для ввода ингредиентов и отбора раствора сополимера. Сополимеризацию проводили при 30–70°C в течение 60 мин, после чего реакцию останавливали введением этанола. Стабилизацию сополимера осуществляли введением 4,6-бис(октилтиометил)-о-крезола. Сополимер выделяли методом водно-паровой дегазации и сушили термомеханическим способом.

1. Влияние мольного соотношения «*n*-бутиллитий : аминоксодержащий модификатор» на кинетику процесса сополимеризации и характеристики образующегося сополимера

Из экспериментальных данных, представленных на рис. 1 видно, что процесс сополимеризации в присутствии *n*-BuLi характеризуется наличием незначительного индукционного периода. При введении модификатора в реакционную систему индукционный период исчезает, и повышается конверсия мономеров. Максимальная конверсия мономеров соответствует мольному соотношению АД : *n*-BuLi равному 2, после чего дальнейшее увеличение по отношению к *n*-BuLi дозировки модификатора в реакционной среде приводит к резкому снижению активности иницирующей системы. Возможным объяснением может послужить протекание необратимых реакций между *n*-BuLi и АД, которые сопровождаются ингибированием активных центров.

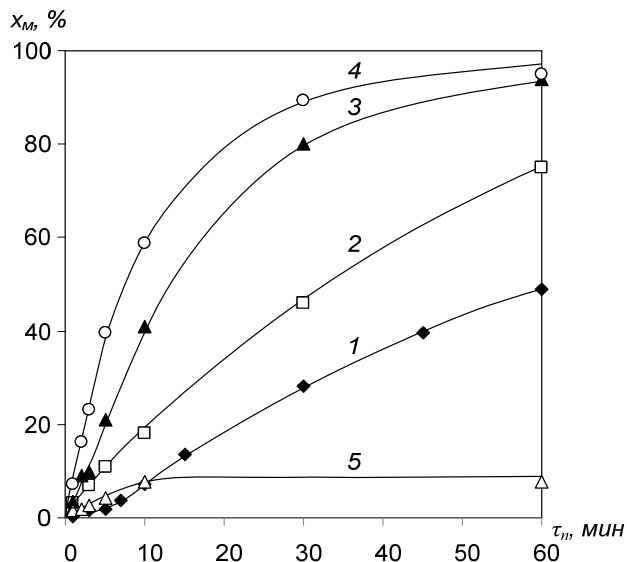


Рис. 1 – Зависимость конверсии мономеров (x_m) от времени сополимеризации (τ_m) при различных мольных соотношениях «АД : *n*-BuLi»: (1) 0:1, (2) 0,5:1, (3) 1:1, (4) 2:1, (5) 3:1. Условия сополимеризации: $C_{БД}=1,20$ моль/л; $C_{Ст} = 0,17$ моль/л; мономер : *n*-BuLi = 1095 : 1 (мол.); $T_p = 50^\circ\text{C}$; гексановый растворитель

При введении модификатора в систему увеличивается начальная скорость сополимеризации (рис. 2).

Анализ индивидуальных конверсионных зависимостей бутадиена-1,3 и стирола показал, что в случае отсутствия модификатора конверсия мономеров во многом определяется конверсией БД-1,3 (рис. 3, а). За 60 мин сополимеризации Ст практически не вступает в реакцию. При совместной полимеризации БД-1,3 и Ст в среде алифатических, циклоалифатических и ароматических углеводородов на литийорганических инициаторах в

первую очередь полимеризуется БД-1,3. Лишь после того, как израсходуется основное количество БД-1,3, в реакцию вступает Ст. Введение в систему модификатора приводит к увеличению реакционной способности Ст (рис. 3, б). Более того, его конверсия несколько выше таковой БД-1,3. Это позволяет предположить, что константа сополимеризации Ст r_2 больше константы сополимеризации БД-1,3 r_1 . Действительно, константы сополимеризации БД-1,3 и Ст, рассчитанные методом пересечений Майо–Льюиса, составляют 0,99 и 2,43 соответственно. Это подтверждается и расчетами методом Файнмана–Росса, согласно которым значения r_1 и r_2 равны 0,97 и 2,12, соответственно.

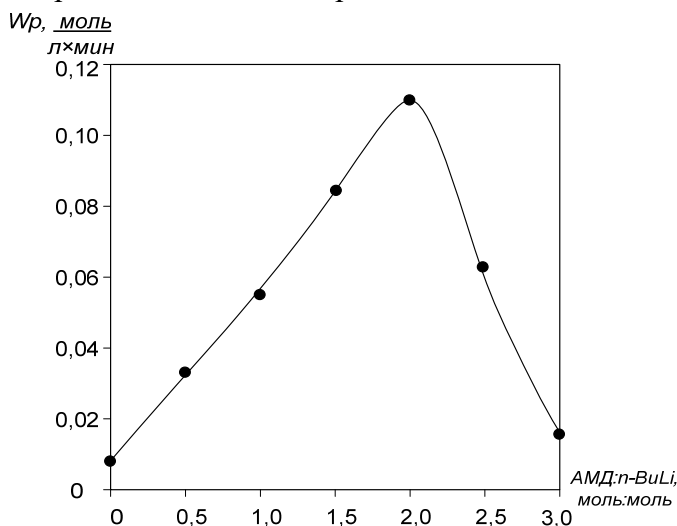


Рис. 2 – Зависимость начальной скорости сополимеризации (W_p) от мольного соотношения АД : n -BuLi. Условия сополимеризации см. рис. 1

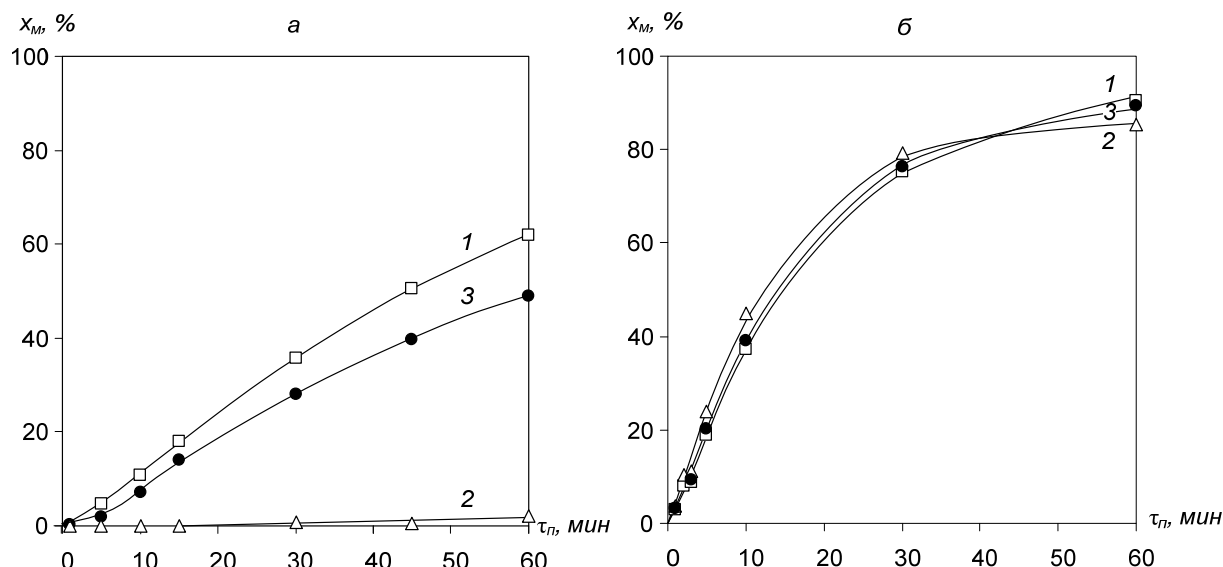


Рис. 3 – Зависимость конверсии (x_m) бутадиена (1), стирола (2) и общей конверсии (3) от времени сополимеризации (τ_p) при мольных соотношениях АД : n -BuLi равных 0:1 (а) и 1:1 (б). Условия см. рис. 1

Анализ молекулярно-массовых характеристик образцов р-БСК позволяет установить, что введение модификатора приводит к росту среднечисленных молекулярных масс M_n . При этом изменение значений M_n с повышением конверсии мономеров независимо от соотношения АД: n -BuLi носит линейный характер (рис. 4, а).

При рассмотрении дифференциальных кривых (рис. 5) видно, что с повышением концентрации АД в системе наблюдается расширение ММР и смещение кривой в область высоких молекулярных масс при сопоставимой конверсии мономеров. В целом полидисперсность не превышает значения 1,39.

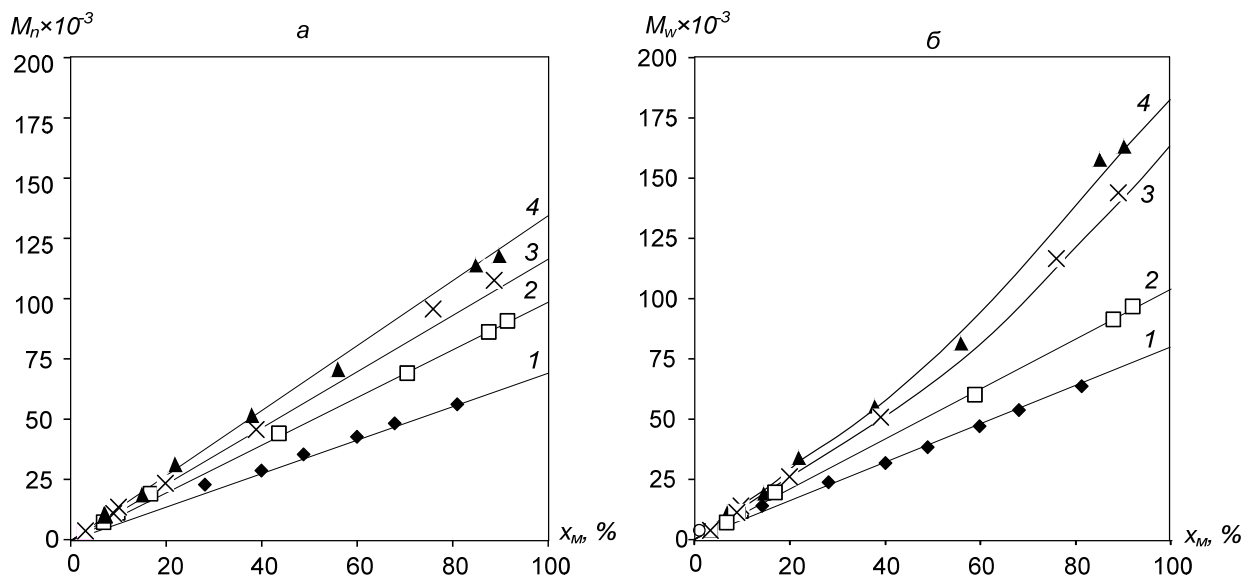


Рис. 4 – Зависимость среднечисленной молекулярной массы M_n (а) и среднемассовой молекулярной массы M_w (б) от конверсии мономеров (x_M) при мольных соотношениях АД: $n\text{-BuLi}$ равных 0 : 1 (1), 0,5 : 1 (2), 1 : 1 (3), 2 : 1 (4). Условия см. рис. 1

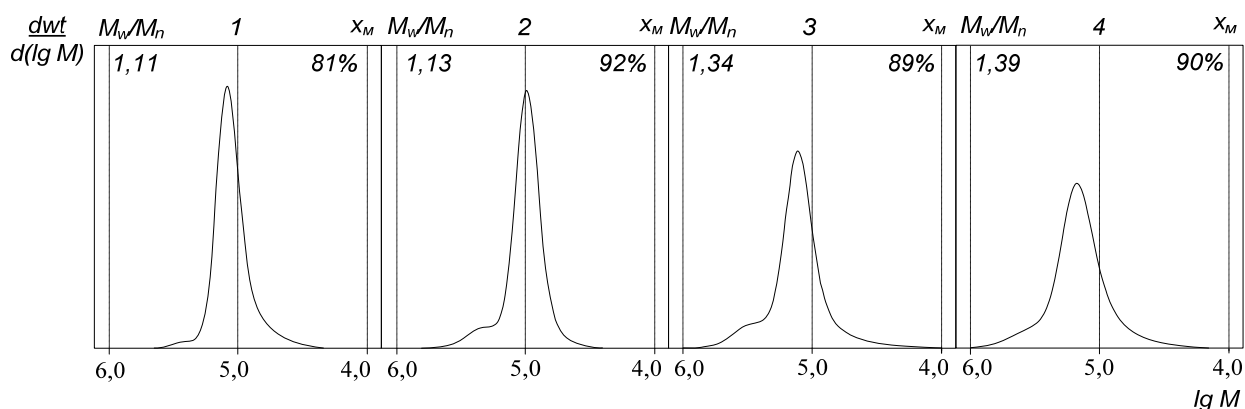


Рис. 5 – Кривые ММР образцов $p\text{-BSC}$, полученных при мольных соотношениях АД: $n\text{-BuLi}$ равных 0 : 1 (1), 0,5 : 1 (2), 1 : 1 (3), 2 : 1 (4). Условия см. рис. 1

Модификатор оказывает существенное влияние на микроструктуру сополимера (рис.6).

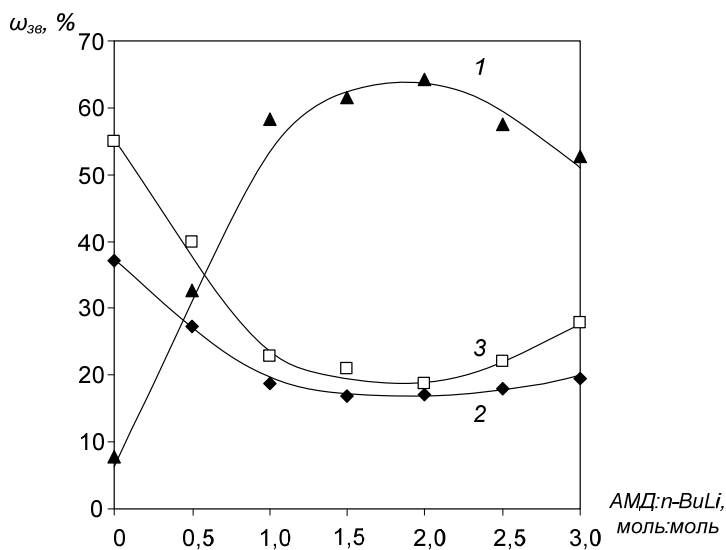


Рис. 6 – Зависимость содержания бутадиеновых звеньев различной конфигурации в сополимере (ω_{36}) от мольного соотношения АД : $n\text{-BuLi}$: 1,2-звенья (1), цис-1,4 (2), транс-1,4 (3). Условия см. рис. 1

Увеличение мольного соотношения АМД : *n*-BuLi приводит к «обогащению» бутадиеновой части 1,2-звеньями. Максимальное содержание 1,2-звеньев в бутадиеновой части сополимера достигается при мольном соотношении АМД : *n*-BuLi равном 2. Дальнейшее увеличение мольного соотношения АМД : *n*-BuLi приводит к снижению массовой доли 1,2-звеньев в каучуке.

Таким образом, зависимость скорости процесса от мольного соотношения АМД : *n*-BuLi носит экстремальный характер. Максимальная активность иницирующей системы реализуется при мольном соотношении АМД : *n*-BuLi равном 2 : 1. Повышение скорости сополимеризации сопровождается ростом средних молекулярных масс сополимера. Установлено, что изменение содержания АМД в реакционной среде оказывает существенное влияние на микроструктуру бутадиеновой части сополимера.

2. Влияние мольного соотношения *n*-бутиллитий : 2,2'-бис(дитетрагидрофурилпропан) на кинетику процесса сополимеризации и характеристики образующегося сополимера

Согласно выше изложенному, двухкомпонентная иницирующая система на основе *n*-BuLi и АМД позволяет получать р-БСК с повышенным содержанием 1,2-звеньев, который содержит в своей структуре аминогруппы. Однако наблюдаемое увеличение скорости реакции в присутствии АМД является недостаточным, что обусловлено невысокой реакционной способностью контактной ионной пары Li–N. Возможным решением этой проблемы является дополнительное введение в иницирующую систему электронодонорных соединений, способных образовывать с литием комплексные соединения хелатного типа. В связи с этим в дальнейшем проводились исследования кинетики сополимеризации БД-1,3 и Ст в среде гексанового растворителя под действием трехкомпонентной иницирующей системы *n*-BuLi – АМД – ДТГФП.

Из экспериментальных данных (рис. 7) видно, что введение даже незначительных количеств ДТГФП в реакционную среду при мольном соотношении АМД : *n*-BuLi равном 1 : 1 сопровождается существенным повышением конверсии мономеров.

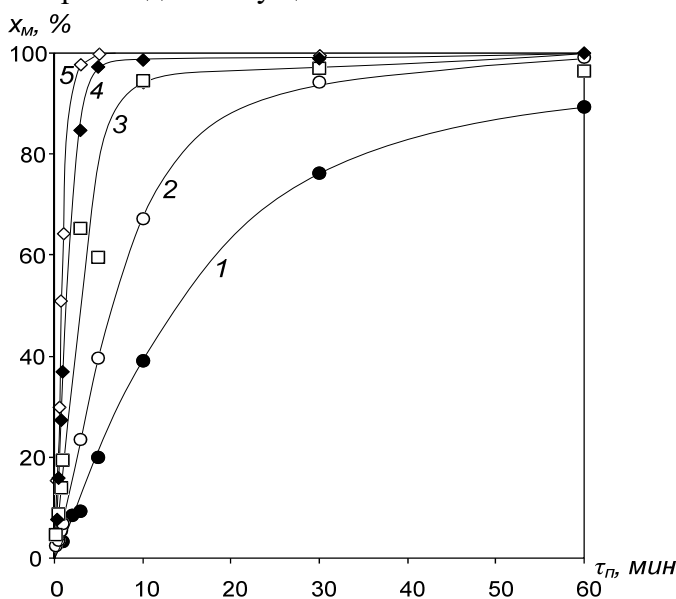


Рис. 7 – Зависимость конверсии мономеров (x_m) от времени сополимеризации (τ_n) при мольном соотношении ДТГФП : *n*-BuLi равном: 0 : 1 (1), 0,1 : 1 (2), 0,5 : 1 (3), 1 : 1 (4), 2 : 1 (5). Условия сополимеризации: $C_{БД}=1,20$ моль/л; $C_{Ст} = 0,17$ моль/л; мономер : *n*-BuLi = 1095 : 1 (мол.) ; $T_{П}=50^{\circ}\text{C}$; гексановый растворитель; АМД:*n*-BuLi = 1 : 1 (мол.)

Влияние концентрации ДТГФП на процесс сополимеризации более наглядно продемонстрировано на рис. 8, где представлена зависимость начальной скорости (W_p) от содержания хелатообразующей добавки в системе. Так при введении ДТГФП в реакционную среду наблюдается увеличение начальной скорости процесса сополимеризации. При этом

наиболее заметный рост W_p происходит в диапазоне мольных соотношений ДТГФП : n -BuLi от 0,1:1 до 2:1, после чего динамика роста данного показателя снижается.

W_p , $\frac{\text{моль}}{\text{л} \times \text{мин}}$

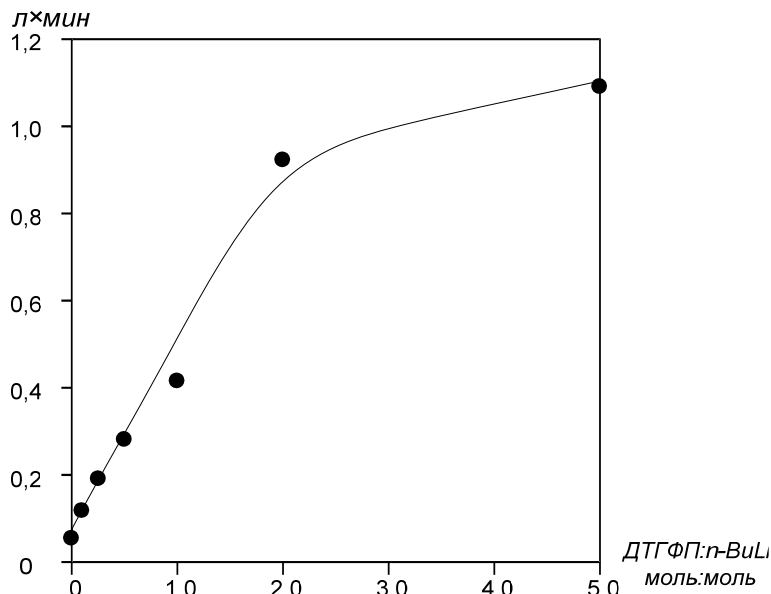
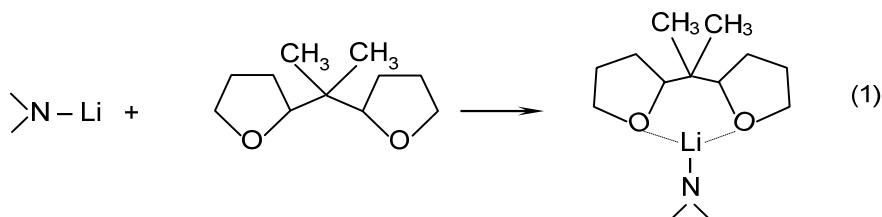


Рис. 8 – Зависимость начальной скорости сополимеризации (W_p) от мольного соотношения ДТГФП: n -BuLi. Условия см. рис. 7

Вероятно, существенное повышение скорости процесса сополимеризации БД-1,3 и Ст происходит в результате образования устойчивых комплексных соединений хелатного типа между амидом лития и производным ТГФ:



Проведены расчеты констант скоростей инициирования (k_i) и роста (k_p) цепи. Из результатов (табл. 1) следует, что сополимеризация БД-1,3 и Ст в присутствии индивидуального n -бутиллития характеризуется наименьшими значениями k_i и k_p . При введении АМД наблюдается заметное увеличение значений k_i и k_p . При сополимеризации под действием трехкомпонентной иницирующей системы n -BuLi – АМД – ДТГФП достигается дальнейший существенный рост k_i и k_p .

Таблица 1 – Влияние АМД и ДТГФП на k_i и k_p сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола под действием n -бутиллития. Условия сополимеризации: $C_{БД} = 1,20$ моль/л; $C_{Ст} = 0,17$ моль/л; мономер : n -BuLi = 1095 : 1 (мол.) ; $T_{II} = 50^\circ\text{C}$; гексановый растворитель

АМД : n -BuLi (соотношение, моль)	ДТГФП : n -BuLi (соотношение, моль)	Константа скорости иницирования k_i , $\frac{\text{л}}{\text{моль} \times \text{мин}}$	Константа скорости роста k_p , $\frac{\text{л}}{\text{моль} \times \text{мин}}$
0 : 1	0 : 1	0,23	7,50
1 : 1	0 : 1	0,62	41,83
0 : 1	0,5 : 1	1,81	101,79
1 : 1	0,5 : 1	2,63	150,00

Ранее нами показано, что при использовании аминоксодержащего модификатора реакционная способность Ст увеличивается в большей степени, чем БД-1,3 (r_1 и r_2 составляют 0,99 и 2,43, соответственно). В рамках настоящего исследования определение констант сополимеризации методами Майо-Льюиса и Файнмана-Росса позволило установить, что введение в реакционную среду хелатообразующего соединения и проведение сополимеризации БД-1,3 и Ст под действием трехкомпонентной иницирующей системы n -BuLi – АМД – ДТГФП сопровождается сближением констант сополимеризации выше указанных мономеров – r_1 и r_2 составляют 0,97 и 1,16, соответственно.

Анализ молекулярно-массовых характеристик образцов р-БСК показывает, что введение небольших количеств ДТГФП в полимеризационную среду приводит к значительному снижению уровня среднечисленных (M_n) и среднемассовых (M_w) молекулярных масс (рис. 9). Вероятно, при добавлении ДТГФП происходит увеличение концентрации активных центров в результате образования устойчивых соединений хелатного типа и снижении степени ассоциации n -BuLi.

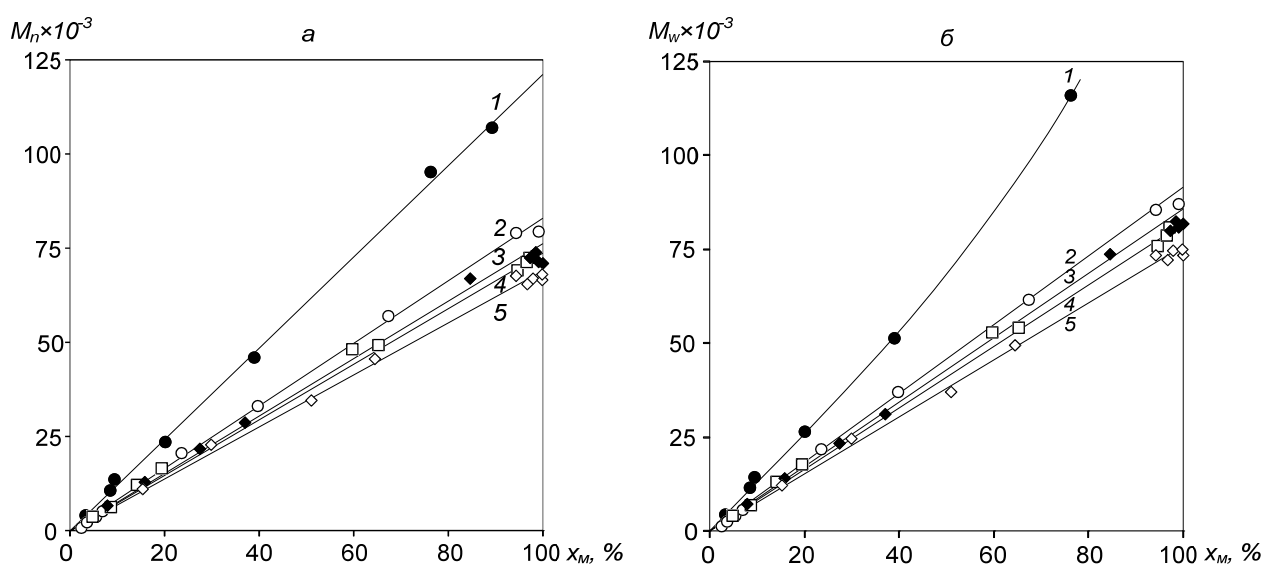


Рис. 9 – Зависимость среднечисленной молекулярной массы M_n (а) и среднемассовой молекулярной массы M_w (б) от конверсии мономеров (x_m) при мольном соотношении ДТГФП : n -BuLi равном: 0 : 1 (1), 0,1 : 1 (2), 0,5 : 1 (3), 1 : 1 (4), 2 : 1 (5). Условия см. рис.7

Изменение вида дифференциальной кривой (ММР) р-БСК, синтезированного в присутствии трехкомпонентной иницирующей системы n -BuLi – АМД – ДТГФП, в зависимости от конверсии мономеров представлено на рис. 10. Согласно приведенным данным полученные образцы имеют узкое ММР, а значения полидисперсности находятся на уровне 1,1.

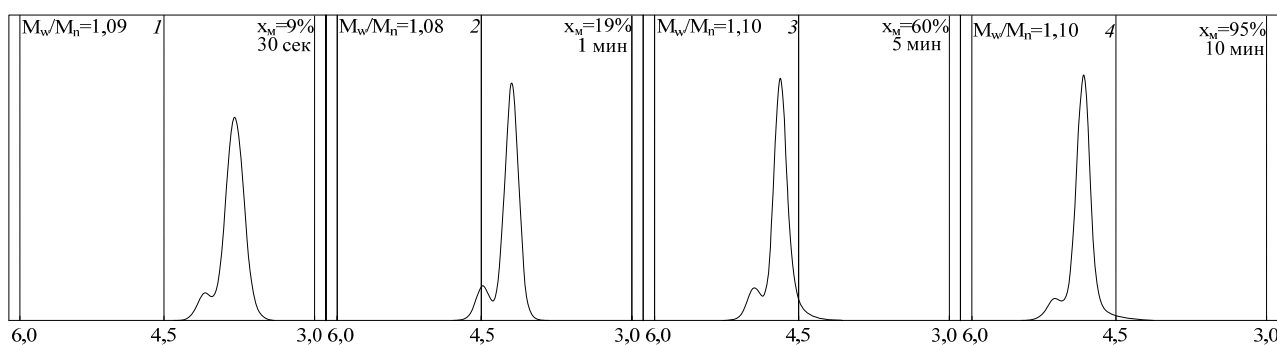


Рис. 10 – Изменение вида кривой ММР р-БСК, полученного при мольном соотношении n -BuLi : ДТГФП равном 1 : 0,5 в зависимости от конверсии мономеров. Условия см. рис.7

Изучение микроструктуры образцов р-БСК (рис. 11) показало, что введение хелатообразующей добавки в реакционную среду и повышение его концентрации до мольного соотношения ДТГФП : *n*-BuLi равного 0,5 : 1 сопровождается повышением массовой доли 1,2-звеньев от 58,3 % до 64,5 %. Дальнейшее увеличение концентрации ДТГФП в системе не приводит к существенному изменению микроструктуры сополимера.

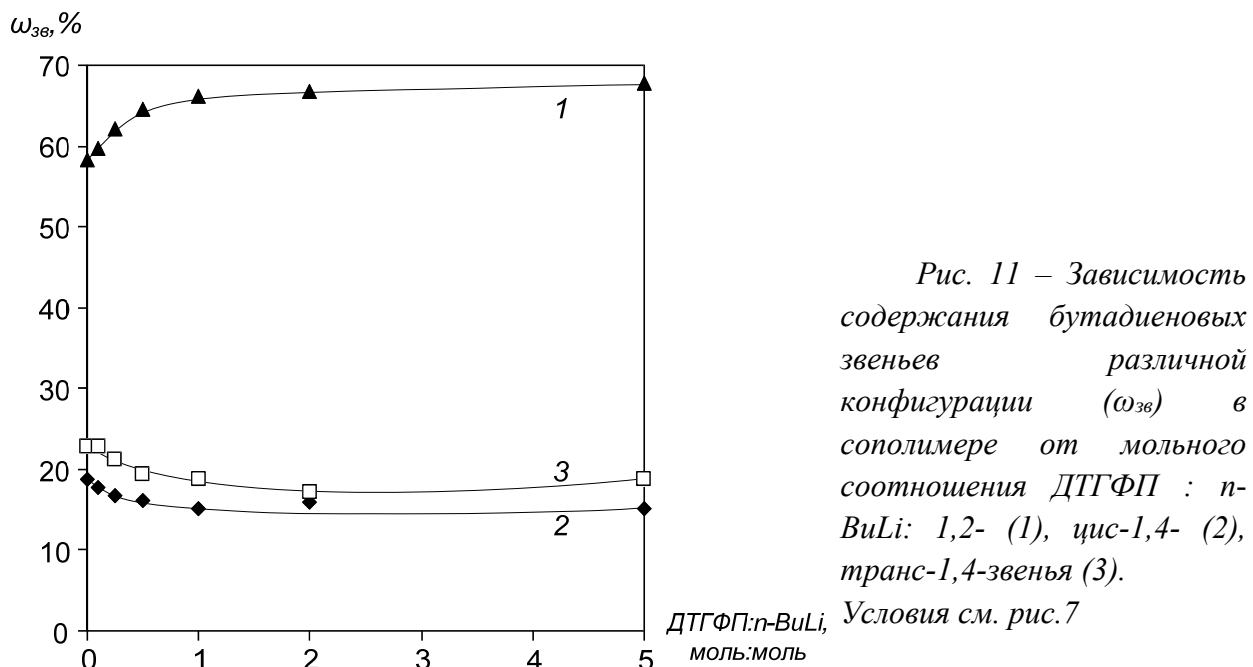


Рис. 11 – Зависимость содержания бутадиеновых звеньев различной конфигурации ($\omega_{зв}$) в сополимере от мольного соотношения ДТГФП : *n*-BuLi: 1,2- (1), цис-1,4- (2), транс-1,4-звенья (3).

Условия см. рис.7
ДТГФП:*n*-BuLi, моль:моль

Таким образом, введение ДТГФП в состав иницирующей системы *n*-BuLi – АМД обеспечивает повышение скорости процесса сополимеризации и сближение констант сополимеризации БД-1,3 и Ст. Показано, что исследуемая иницирующая система позволяет синтезировать сополимер с узким ММР и высоким содержанием 1,2-звеньев в бутадиеновой части.

3. Влияние температуры на кинетику процесса сополимеризации и характеристики образующегося сополимера

На завершающем этапе лабораторных исследований изучали влияние температуры в диапазоне от 30 до 70 °С на кинетику сополимеризации БД-1,3 и Ст в гексановом растворителе под действием иницирующей системы *n*-BuLi – АМД – ДТГФП.

При проведении сополимеризации под действием *n*-BuLi при 30 и 50 °С на начальном этапе процесса наблюдается индукционный период. Повышение температуры до 70 °С сопровождается исчезновением индукционного периода (рис. 12, а). При введении модификатора независимо от выбранной температуры полимеризации степень превращения мономеров становится выше, а незначительный индукционный период отмечается только при 30 °С (рис. 12, б). Вместе с тем, полимеризационная активность иницирующей системы *n*-BuLi–ДТГФП достаточно высока и превосходит таковую двухкомпонентной иницирующей системы *n*-BuLi–АМД (рис. 12, в). В то же время проведение сополимеризации в присутствии трехкомпонентной иницирующей системы *n*-BuLi–АМД–ДТГФП сопровождается значительным увеличением полимеризационной активности последней (рис. 12, г).

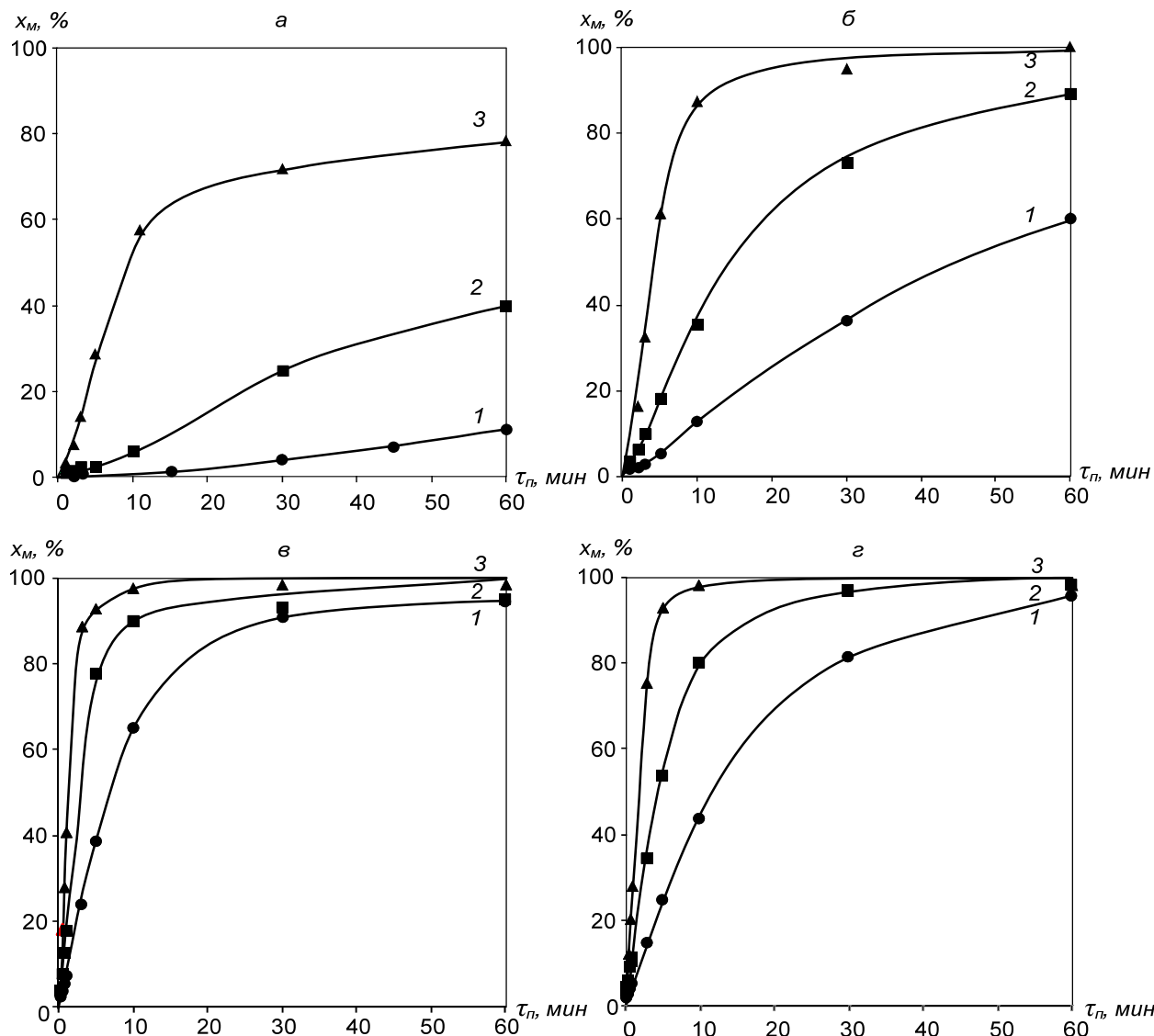


Рис. 12 – Зависимость конверсии мономеров (x_M) от времени сополимеризации (τ_p) при мольных соотношениях $n\text{-BuLi} : \text{АМД} : \text{ДТГФП}$, равных: а – 1 : 0 : 0; б – 1 : 1 : 0; в – 1 : 0 : 0,5; г – 1 : 1 : 0,5. Температура процесса, °С: 1 – 30; 2 – 50; 3 – 70. Условия сополимеризации: $C_{\text{БД}} = 1,20$ моль/л; $C_{\text{СТ}} = 0,17$ моль/л; мономер : $n\text{-BuLi} = 1095 : 1$ (мол.) ; гексановый растворитель

Выше описанные результаты подтверждаются рассчитанными значениями начальной скорости сополимеризации (W_p), константами скорости иницирования (k_i) и роста (k_p), энергии активации (E_a) (табл. 2). Полученные значения k_i и k_p служат дополнительным подтверждением тому, что, во-первых, в исследуемых системах формируются активные центры различного типа (контактные ионные пары, сольватно-разделенные ионные пары, свободные карбанионы), во-вторых, хелатообразующая добавка ДТГФП обладает высокой активирующей способностью. Проведённый расчет энергии активации (E_a) процесса сополимеризации показал, что введение в реакционную среду модификатора и хелатообразующей добавки сопровождается снижением E_a . Это, по всей видимости, обусловлено образованием устойчивых соединений хелатного типа между амидом лития и производным ТГФ.

Расчетные молекулярные массы были сопоставлены с экспериментально полученными. Из данных табл. 3 видно, что при температуре 30 °С молекулярные массы сополимера, полученного в присутствии $n\text{-BuLi}$ при различных значениях конверсии мономеров, выше

расчетных значений. Это объясняется участием в реакции полимеризации ассоциированных форм молекул инициатора. По мере повышения температуры разница между расчетными и экспериментальными ММ сокращается, и при 70 °С значения этих величин становятся сопоставимыми. Это объясняется тем, что с ростом температуры процесса снижается степень ассоциации молекул *n*-BuLi.

Таблица 2 – Влияние АД и ДТГФП на кинетические параметры сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола под действием *n*-бутиллития. Условия сополимеризации: С_{БД} = 1,20 моль/л; С_{СТ} = 0,17 моль/л; мономер : *n*-BuLi = 1095 : 1 (мол.); гексановый растворитель

<i>n</i> -BuLi: АД : ДТГФП, (соотношение, моль)	T _п , °С	W _р , моль/(л·мин)	k _и , л/(моль·мин)	k _р , л/(моль·мин)	E _а , кДж/моль
1 : 0 : 0	30	0,004	0,07	1,88	136
	50	0,014	0,23	7,50	
	70	0,053	0,68	30,00	
1 : 1 : 0	30	0,015	0,37	11,25	128
	50	0,050	0,62	43,75	
	70	0,127	0,50	150,00	
1 : 0 : 0,5	30	0,085	1,07	37,50	108
	50	0,210	1,81	101,79	
	70	0,385	2,19	337,50	
1 : 1 : 0,5	30	0,119	1,30	90,00	90
	50	0,244	2,63	150,00	
	70	0,452	3,27	600,00	

При использовании двухкомпонентной иницирующей системы *n*-BuLi – АД экспериментальные ММ также превышают расчетные значения. Это может быть обусловлено низкой активирующей способностью АД и протеканием процесса сополимеризации с участием ассоциированных форм молекул инициатора. Однако при введении в реакционную среду АД наблюдается повышение скорости сополимеризации и рост значений кинетических констант. Это подтверждает предположение о наличии дилитиевого инициатора на стадии зарождения макроцепи при использовании двухкомпонентной иницирующей системы *n*-BuLi – АД. При этом преимуществом использования аминсодержащих алколютов щелочных и щелочноземельных металлов является наличие в составе модификатора групп –ONa, которые обеспечивают протекание сополимеризации с высокой скоростью, получение сополимера с высоким содержанием 1,2-звеньев в бутадиеновой части и низкой массовой долей гелевой фракции.

Для двухкомпонентной иницирующей системы *n*-BuLi –ДТГФП характерна близость экспериментальных и расчетных ММ сополимера в области низких температур сополимеризации. Это показывает высокую эффективность ДТГФП как электронодонорного соединения, способствующего снижению степени ассоциации молекул *n*-BuLi. Вместе с тем, по мере повышения температуры экспериментальные ММ начинают превосходить расчетные ММ, что объясняется экзотермичностью процесса диссоциации ассоциатов в полярных средах или в присутствии электронодонорных добавок.

При рассмотрении трехкомпонентной иницирующей системы *n*-BuLi–АД–ДТГФП независимо от выбранной температуры сополимеризации значения экспериментальных ММ заметно превышают значения расчетных ММ. Это может косвенно указывать на наличие дилитиевого инициатора на стадии зарождения макроцепи. Вероятно, ДТГФП поляризует ионную связь Li–N, образующуюся при взаимодействии *n*-BuLi и АД и, тем самым,

повышает долю актов инициирования процесса сополимеризации с участием амида лития.

Таблица 3 – Значения среднечисленных молекулярных масс (эксп. и расч.) синтезированных образцов р-БСК при различной конверсии мономеров. Условия см. табл. 2

<i>n</i> -BuLi : АД : ДТГФП, (соотношение, моль)	Т _п , °С	x _м , %	M _n ·10 ⁻³	
			эксперимент	расчет
1 : 0 : 0	30	16	19	11
		25	29	18
		35	41	25
	50	25	21	18
		40	37	29
		65	53	46
	70	29	21	20
		72	53	51
		93	63	67
1 : 1 : 0	30	36	47	24
		60	77	39
		73	93	48
	50	35	32	23
		73	67	48
		89	83	59
	70	33	32	21
		61	52	40
		96	78	63
1 : 0 : 0,5	30	44	37	33
		81	63	61
		95	75	72
	50	34	29	26
		80	65	60
		97	78	73
	70	28	25	21
		75	64	57
		98	85	74
1 : 1 : 0,5	30	39	34	29
		65	49	43
		94	95	71
	50	18	24	13
		77	102	59
		95	122	72
	70	18	33	14
		41	72	31
		93	151	70

С целью получения максимальной информации о природе активных центров, формирующихся при взаимодействии *n*-BuLi и АД, рассчитан порядок реакции по инициатору (табл. 4). При определенных мольных соотношениях *n*-BuLi : АД порядок реакции превышает 1,0, что дополнительно подтверждает возможность образования дилитиевого инициатора.

Таблица 4 – Зависимость порядка реакции сополимеризации по инициатору от мольного соотношения *n*-BuLi: АМД. Условия см. табл. 2

<i>n</i> -BuLi: АМД (соотношение, моль)	$C_{\text{и}}^0 \times 10^3$, моль/л	$W_{\text{р}}$, моль/(л·мин)	$\lg(C_{\text{и}}^0)$	$\lg(W_{\text{р}})$	Порядок реакции
1 : 0,5	1,33	0,033	минус 2,88	минус 1,48	0,55
	0,80	0,024	минус 3,10	минус 1,62	
	0,53	0,021	минус 3,27	минус 1,67	
	0,27	0,013	минус 3,57	минус 1,88	
1 : 1	1,33	0,055	минус 2,88	минус 1,26	1,08
	0,80	0,031	минус 3,10	минус 1,51	
	0,53	0,039	минус 3,27	минус 1,41	
	0,27	0,009	минус 3,57	минус 2,07	
1 : 1,5	1,33	0,097	минус 2,88	минус 1,01	1,35
	0,80	0,056	минус 3,10	минус 1,25	
	0,53	0,028	минус 3,27	минус 1,56	
1 : 2	1,33	0,110	минус 2,88	минус 0,96	1,77
	0,80	0,054	минус 3,10	минус 1,27	
	0,53	0,021	минус 3,27	минус 1,67	
1 : 3	1,33	0,014	минус 2,88	минус 1,86	0,72
	0,80	0,013	минус 3,10	минус 1,89	
	0,53	0,007	минус 3,27	минус 2,15	

Из результатов анализа микроструктуры р-БСК (табл. 5) видно, что в присутствии индивидуального *n*-BuLi с ростом температуры содержание 1,2-звеньев в сополимере незначительно повышается, но не превышает 12,7 %.

Таблица 5 – Зависимость микроструктуры сополимера от температуры процесса сополимеризации. Условия см. табл. 2

<i>n</i> -BuLi: АМД : ДТГФП, (соотношение, моль)	$T_{\text{п}}$, °C	$x_{\text{м}}$, %	$\omega_{\text{ст}}$, %	Микроструктура бутадиеновой части, %		
				1,4- звенья	Соотношение транс-1,4/цис-1,4-звеньев	1,2- звенья
1 : 0 : 0	30	35 ¹	1,4	90,2	1,30	9,8
	50	65	3,1	89,7	1,34	10,3
	70	72	5,9	87,3	1,35	12,7
1 : 1 : 0	30	73	22,3	33,7	1,13	66,3
	50	73	22,2	45,6	1,38	54,4
	70	61	21,0	57,2	1,44	42,8
1 : 0 : 0,5	30	81	21,4	30,3	1,20	69,7
	50	80	20,9	40,4	1,35	59,6
	70	75	19,6	49,7	1,44	50,3
1 : 1 : 0,5	30	65	24,7	29,5	1,14	70,5
	50	65	24,5	34,7	1,22	65,3
	70	89	22,2	40,7	1,27	59,3

Примечание¹: выбор образца р-БСК с конверсией мономеров равной 35% обусловлен низкой скоростью процесса сополимеризации.

Однако в случае применения АМД и ДТГФП увеличение температуры сопровождается снижением 1,2-звеньев в сополимере. Интересно отметить, что независимо от природы рассматриваемых иницирующих систем при увеличении температуры синтеза наблюдается рост соотношения структур *транс*-1,4/*цис*-1,4. В целом, максимальное содержание 1,2-

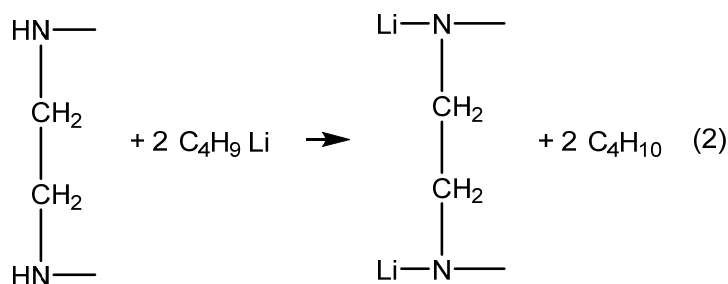
звеньев (70,5 %) достигается в присутствии трехкомпонентной иницирующей системы *n*-BuLi–АМД–ДТГФП и температуре сополимеризации 30 °С.

Таким образом, установлено, что при введении в реакционную среду АМД и ДТГФП наблюдается существенный рост активности иницирующей системы, начальной скорости сополимеризации. При этом независимо от выбранной иницирующей системы повышение температуры сополимеризации от 30 до 70 °С сопровождается кратным увеличением значений кинетических констант. Благодаря изучению молекулярно-массовых характеристик при различных температурах показана возможность формирования дилитиевого инициатора при взаимодействии *n*-BuLi с АМД и высокая активирующая способность ДТГФП. Снижение температуры сополимеризации сопровождается повышением 1,2-звеньев в бутадиеновой части сополимера.

5. Механизм формирования иницирующей системы и сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола

Современное представление о процессе сополимеризации БД-1,3 и Ст в среде гексанового растворителя под действием иницирующей системы *n*-BuLi–АМД–ДТГФП позволили предположить следующий механизм формирования иницирующей системы и сополимеризации:

1. Образование иницирующей системы на основе амида лития:



С целью подтверждения формирования иницирующей системы по данному механизму проведена реакция аминоксодержащего модификатора и *n*-бутиллития при мольном соотношении АМД : *n*-BuLi = 1: 1. Действительно, по результатам хроматографического анализа в составе газовой фазы обнаружено 18,26% бутана.

Для получения более достоверных сведений по внедрению функциональных групп в состав каучука проведена ампульная полимеризация Ст в присутствии высоких концентраций иницирующей системы на основе *n*-BuLi и АМД (табл. 6). В последующем переосажденные образцы полистирола анализировали методом ИК-спектроскопии. На рис. 13 представлены спектры, немодифицированного и модифицированного образцов полистирола. При анализе модифицированного полимера обнаружены полосы поглощения, характерные для аминогрупп (3294 см⁻¹, 1669 см⁻¹).

Таблица 6 – Условия полимеризации стирола в присутствии *n*-бутиллития и аминоксодержащего модификатора

Сст, моль/л	Ст: <i>n</i> -BuLi, моль:моль	АМД: <i>n</i> -BuLi, моль:моль	Тп, °С	тп, мин	Хм, %
1,33	50 : 1	0 : 1	50	120	90
1,33	50 : 1	1 : 1	50	120	95

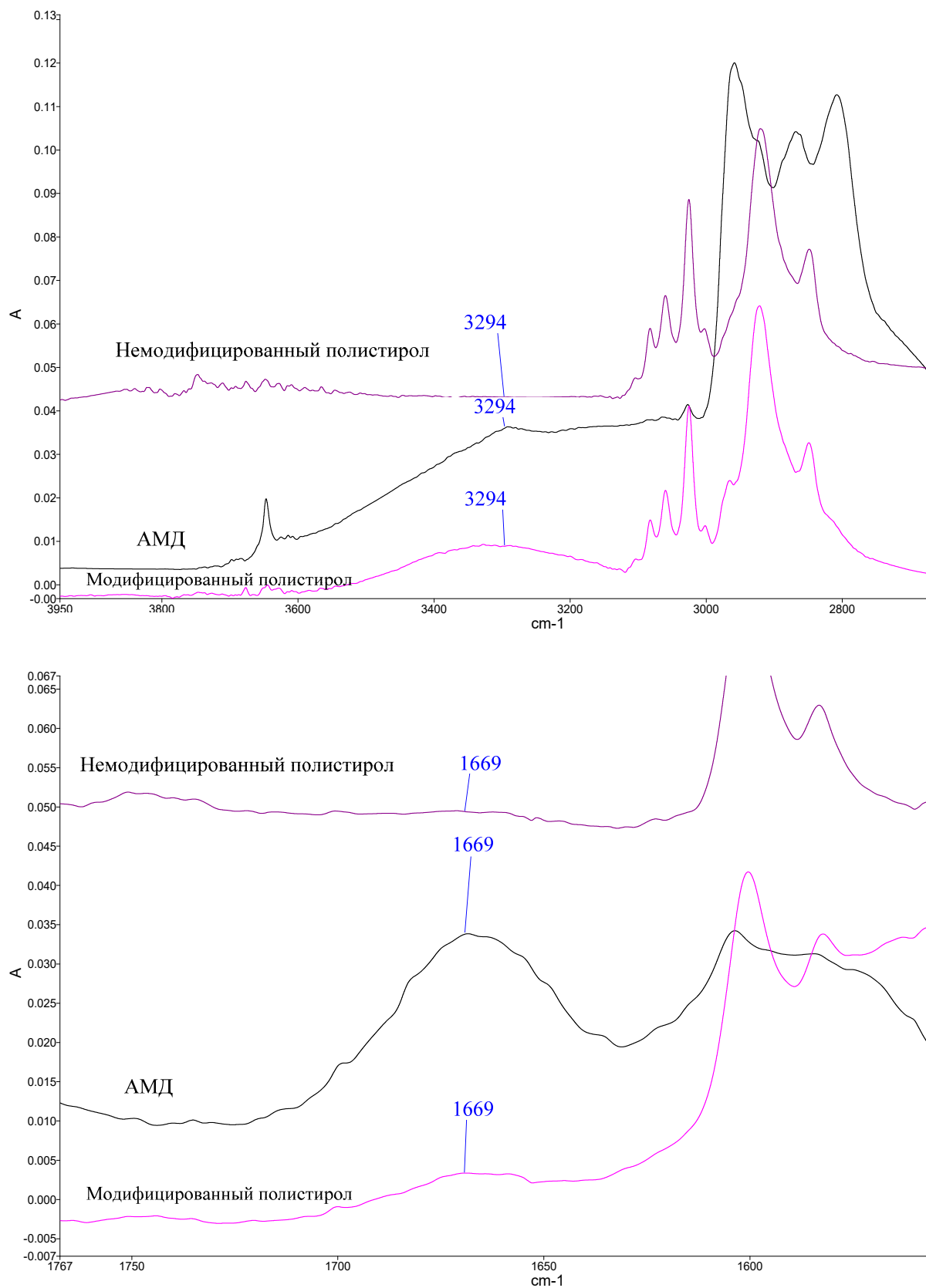
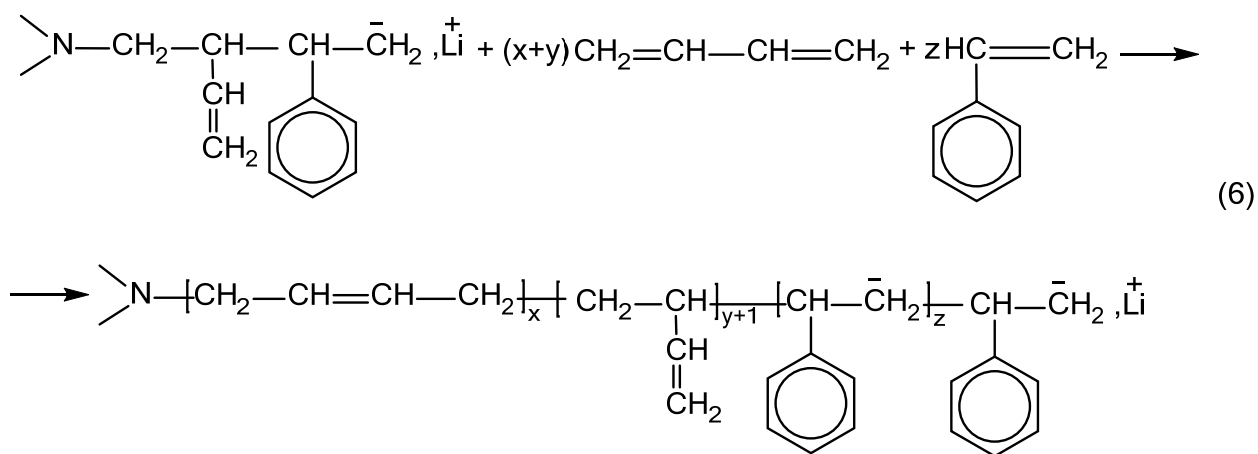


Рис. 13 – ИК-спектры исходного аминоксодержащего модификатора, немодифицированного и модифицированного образцов полистирола



5. Реакция роста полимерной цепи:



В результате формируются макромолекулы с аминогруппами, расположенными в начале и середине полимерной цепи:



6. Внедрение разработанной технологии получения функционализированного растворного бутадиен-стирольного каучука в производство

На основании результатов лабораторных исследований осуществлялось промышленное освоение технологии получения маслонаполненного функционализированного р-БСК (ДССК-2560ФМ) в непрерывном режиме на действующем производстве СКД-Л ПАО «НКНХ». Получение ДССК-2560ФМ осуществляли путем сополимеризации БД-1,3 и Ст в гексановом растворителе в присутствии иницирующей системы *n*-BuLi-АМД-ДТГФП. Маслонаполнение проводили с применением масла типа TDAE торговой марки «Норман-346» производства «ОРГХИМ». Промышленные образцы ДССК-2560ФМ подвергались детальному анализу в сравнении с востребованной зарубежной маркой Buna VSL4526-2НМ (табл. 7) представлены результаты анализа каучуков.

Таблица 7 – Показатели качества ДССК-2560ФМ и импортного аналога Buna VSL 4526-2НМ (Arlanxeo)

Марка каучука	$\eta_{\text{Муни}}$, ед.	$\omega_{\text{ст}}$, %	Микроструктура, %			$\omega_{\text{масла}}$, %	ММР				Tg, °C
			цис-1,4-	транс-1,4-	1,2-		$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_z \times 10^{-3}$	M_w/M_n	
ДССК-2560ФМ	64	23,3	16,9	21,5	61,6	25,9	344	830	1899	2,41	минус 34,4
Buna VSL 4526-2НМ	65	23,3	18,2	24,2	57,6	24,8	266	678	1820	2,55	минус 37,6

Примечание: $\eta_{\text{Муни}}$ – вязкость по Муни (100°С); $\omega_{\text{масла}}$ – массовая доля масла.

7. Результаты расширенных испытаний функционализированного растворного бутадиен-стирольного каучука в рецептуре протекторной резиновой смеси при изготовлении легковых шин

Специалистами ООО «НТЦ «КАМА» на основе опытного каучука ДССК-2560ФМ и импортного аналога Buna VSL 4526-2НМ (Arlanxeo) была изготовлена протекторная резиновая смесь для легковых шин. В дальнейшем проводились физико-механические испытания (табл. 8).

Таблица 8 – Результаты физико-механических испытаний ДССК-2560ФМ и Buna VSL 4526-2НМ (Arlanxeo) специалистами ООО «НТЦ «КАМА»

Наименование показателей	ДССК-2560ФМ	Buna VSL 4526-2НМ
Свойства невулканизованных смесей		
Пластичность	0,19	0,23
Эластическое восстановление, мм	1,93	1,45
Вязкость, ед. Муни	72	75
Сопротивление преждевременной вулканизации при 130 ⁰ С		
t ₅ , мин	11,8	11,2
t ₃₅ , мин	15,7	17,0
Испытания на приборе MDR-2000		
Крутящий момент, дНм: минимальный/максимальный	2,49/22,06	2,69/22,94
Время начала подвулканизации, мин	2,04	1,59
Время достижения 50% степени вулканизации, мин	5,22	6,05
Время достижения 90% степени вулканизации, мин	10,45	12,95
Испытания на приборе RPA		
Гистерезисные потери	0,167	0,159
tan δ при 60 ⁰ С	0,158	0,154
Свойства вулканизатов		
Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	2,7	3,1
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	12,0	12,7
Условная прочность при растяжении, МПа	18,2	19,3
Изменение прочности после старения при 100 ⁰ С: 48ч/72ч/ 96ч	17,3/17,2/16,8	18,8/17,1/17,4
Относительное удлинение при разрыве, %	435	445
Сопротивление разрыву, кН/м	56	55
Твердость по Шору А, усл.ед., 23 ⁰ С / 100 ⁰ С / 30суток	71 / 62 / 69	72 / 68 / 71
Эластичность по отскоку, %, 23 ⁰ С / 100 ⁰ С / 30суток	22 / 44 / 23	21 / 40 / 20
Теплообразование по Гудрич, ⁰ С	38	42
Истираемость на приборе Шопер-Шлобах, мм ³ , н. у.	65,3	65,3
Усталостная динамическая выносливость при многократном растяжении на 150%, тыс.циклов	68,4	70,7
Озоностойкость (наличие трещин) 151 ⁰ С × 30 мин	трещин нет	трещин нет

На основании проведенных испытаний отмечено:

- превосходство опытной резиновой смеси по степени силанизации, снижение показателя «Теплообразование по Гудрич»;
- улучшение сцепных характеристик на влажной поверхности.

В дальнейшем были изготовлены легковые шины с применением протектора на основе ДССК-2560ФМ и направлены на дорожные испытания (полигон «IDIADA», Испания). Автомобильные шины с использованием опытной протекторной резиновой смеси характеризовались более высоким уровнем сцепления на влажной поверхности по

сравнению с автомобильными шинами на основе импортного аналога.

Проведены ресурсные испытания шин с применением в протекторе ДССК-2560ФМ на полигоне «DEKRA» (Франция). По результатам сравнительных испытаний опытные шины по износостойкости протектора превосходят серийные на 7,6 %.

Заключение

1. Изучен процесс сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола в гексановом растворителе под действием иницирующей системы на основе н-бутиллития и аминоксодержащих алколютов щелочных и щелочноземельных металлов. Определены кинетические параметры процесса сополимеризации, молекулярные характеристики и микроструктура синтезированного сополимера.

2. Установлено, что при введении в реакционную среду аминоксодержащего модификатора наблюдается рост скорости процесса сополимеризации, сближение констант сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола и повышение содержания 1,2-звеньев в бутадиеновой части сополимера.

3. Получено экспериментальное подтверждение, что взаимодействие н-бутиллития с аминоксодержащими алколютами щелочных и щелочноземельных металлов сопровождается образованием амида лития. Это в силу структурных особенностей аминоксодержащего модификатора способствует формированию макромолекул с наличием функциональных групп в начале и середине полимерной цепи. Так при использовании модификатора экспериментальные ММ образцов р-БСК превышают расчетные значения. При этом разность этих величин возрастает с увеличением мольного соотношения «амиксодержащий модификатор: н-бутиллитий». Это может служить дополнительным подтверждением предположений о наличии дилитиевого инициатора на стадии зарождения макроцепи. Более того с целью подтверждения формирования амида лития проведена реакция аминоксодержащих алколютов щелочных и щелочноземельных металлов и н-бутиллития при мольном соотношении «модификатор : инициатор» равном 1 : 1. Действительно, по результатам хроматографического анализа в составе газовой фазы обнаружено 18,26% бутана. В то же время методом ИК-спектроскопии в составе модифицированного полимера, синтезированного при высоких концентрациях иницирующей системы при мольном соотношении «амиксодержащий модификатор : н-бутиллитий» равном 1 : 1, выявлено наличие аминоксугрупп.

4. Показано, что введение в реакционную среду 2,2'-бис(дитетрагидрофурфурилпропан)а значительно повышает полимеризационную активность иницирующей системы «н-бутиллитий – аминоксодержащий модификатор», что объясняется высокой хелатирующей способностью добавки, соответственно, поляризацией ионной связи Li–N. Это, в свою очередь, повышает долю актов иницирования процесса сополимеризации с участием амида лития.

5. Установлено, что протекание процесса сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола с высокой скоростью и формирование сополимера со статистическим распределением звеньев бутадиена-1,3 и стирола, узким ММР и высоким содержанием 1,2-звеньев в бутадиеновой части реализуются при мольном соотношении «н-бутиллитий : аминоксодержащий модификатор : 2,2'-бис(дитетрагидрофурфурилпропан)» равном 1 : 1 : 0,5.

6. На основании результатов лабораторных исследований разработана и освоена в промышленном масштабе технология получения маслonaполненного функционализированного р-БСК (ДССК-2560ФМ) в непрерывном режиме на действующем производстве СКД-Л ПАО «Нижекамскнефтехим».

7. Анализ физико-механических испытаний резиновых смесей и вулканизатов позволил

установить, что новая марка р-БСК по комплексу свойств не уступает лучшим зарубежным аналогам. Результаты независимых испытаний шин на основе ДССК-2560ФМ на полигонах «IDIADA» (Испания) и «DEKRA» (Франция) подтвердили его высокое качество.

Публикации по теме диссертации

Статьи в ведущих рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций

1. Вагизов, А.М. Новые синтетические каучуки ПАО «Нижнекамскнефтехим» / А.М. Вагизов, **Г.Р. Хусаинова**, И.Г. Ахметов, А.Г. Сахабутдинов // Каучук и резина. – 2016. – № 4. – С. 4–8.
2. Вагизов, А.М. Сополимеризация бутадиена-1,3 и стирола под действием н.-бутиллития в присутствии аминоксодержащего модификатора в гексане / А.М. Вагизов, **Г.Р. Хусаинова**, И.Г. Ахметов, А.Г. Сахабутдинов // Журнал прикладной химии – 2016. – Т. 89. - Вып.1. – С. 95–102.
3. Вагизов, А.М. Влияние температуры на процесс сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола под действием модифицированной литийсодержащей иницирующей системы / А.М. Вагизов, **Г.Р. Хусаинова**, И.Г. Ахметов, А.Г. Сахабутдинов // Каучук и резина. – 2016. – № 3. – С. 6–10.
4. Вагизов, А.М. Влияние концентрации иницирующей системы н-бутиллития – аминоксодержащий модификатор на процесс сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола / А.М. Вагизов, **Г.Р. Хусаинова**, И.Г. Ахметов, А.Г. Сахабутдинов // Каучук и резина. – 2016. – № 5. – С. 6–11.
5. Вагизов, А.М. Сополимеризация бутадиена-1,3 и стирола в присутствии иницирующей системы на основе н-бутиллития, аминоксодержащего модификатора и 2,2'-бис(дитетрагидрофурурилпропан)а / А.М. Вагизов, **Г.Р. Хусаинова**, И.Г. Ахметов, А.Г. Сахабутдинов // Журнал прикладной химии – 2017. – Т. 90. - Вып.1. – С. 68–75.
6. Вагизов, А.М. Влияние температуры на сополимеризацию бутадиена-1,3 и стирола под действием многокомпонентной иницирующей системы / А.М. Вагизов, **Г.Р. Хусаинова**, И.Г. Ахметов, А.Г. Сахабутдинов // Каучук и резина. – 2017. – Т. 90. – № 6. – С. 338–344.

Патенты

7. Патент 2598075 РФ. Способ получения полимеров бутадиена и сополимеров бутадиена со стиролом / Бикмурзин А.Ш., Гильманов Х.Х., Сахабутдинов А.Г., Ахметов И.Г., Вагизов А.М., Галимов Р.Р., **Хусаинова Г.Р.**, Амирханов А.Т., Мухаметзянов Р.Г., Зайдуллин А.А.; заявитель и патентообладатель ПАО «Нижнекамскнефтехим». – №2015128922/04; заявл. 17.07.2015; опублик. 20.09.2016.

Публикации в сборниках научных конференций

8. Хусаинова, Г.Р. Влияние модифицирующей добавки на процесс сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола и характеристики ДССК / Г.Р. Хусаинова, А.М. Вагизов, Р.Р. Давлетбаев // Материалы IV конф. молодых специалистов «Инновация и молодежь – два вектора развития отечественной нефтехимии – 2014», Нижнекамск. – 2014. – С.54–55.
9. Хусаинова, Г.Р. Сополимеризация бутадиена-1,3 и стирола в углеводородном растворителе в присутствии модифицированного литийорганического инициатора / Г.Р. Хусаинова, А.М. Вагизов, О.А. Молчанова, И.Г. Ахметов, А.Г. Сахабутдинов // Тезисы докладов XX юбилейной научно-практич. конф. «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии-2015», Москва. – 2015. – С.65–66.
10. Хусаинова, Г.Р. Закономерности процесса сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола в присутствии иницирующей системы на основе н-бутиллития и аминоксодержащего модификатора / Г.Р. Хусаинова, А.М. Вагизов, Р.Р. Давлетбаев, Е.В. Моисеева // Материалы IX Междунар. научно-практич. конф. «Современное состояние и перспективы инновационного развития нефтехимии», Нижнекамск. – 2016. – С.113.

11. Хусаинова, Г.Р. Влияние температуры на процесс сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола под действием модифицированной литийсодержащей иницирующей системы / Г.Р. Хусаинова, А.М. Вагизов, И.Г. Ахметов, А.Г. Сахабутдинов // Материалы докладов VI Всеросс. конф. «Каучук и резина-2016: традиции и новации», Москва. – 2016. – С.32.